

1/5/11

11/10/11 11:11:11  
 11/10/11 11:11:11  
 11/10/11 11:11:11

11/10/11 11:11:11

API Acc No: 68-133006Q 196800

Reducing viscosity of epihalohydrin polymers with

Patent Assignee: HERCULES INC (HERC)

Number of Countries: 105 Number of Patents: 105

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
NL 6815491	A						196800 3
BE 723163	A						196801
DE 1806165	A						196801
FR 1591632	A						197042
CA 872101	A						197123

Priority Applications (No Type Date): US 67679213 A 19671030

Abstract (Basic): NL 6815491 A

Method for reducing the viscosity of an epihalohydrin polymer comprises mixing the polymer at 135-205 deg. C with at least 0.001% wt. peroxide, pref. benzoyl peroxide, the (aralkyl) peroxide (I), or diperoxide (II). The polymer is free of ethylenically unsatd. linkages, and consist of homopolymers of epihalohydrin, or copolymers of epihalohydrin with another epoxide, or with an oxetane. R' and R6 = aryl; R2-R5 = H or C1-3 alkyl; R7 = arylene or alkylene; and CR = C4-12 t-alkyl.

The polymer is pref. polyepichlorohydrin, or a copolymer of epichlorohydrin with epoxyethene or triethylene oxide.

Title Terms: REDUCE; VISCOSITY; EPIHALOHYDRIN; POLYMER

Derwent Class: A00

File Segment: CPI

?





52

Deutsche Kl.: 39 b5, 23/20

10

11

21

22

43

## Offenlegungsschrift 1806 165

Aktenzeichen: P 18 06 165.9

Anmeldetag: 30. Oktober 1968

Offenlegungstag: 29. Mai 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

30. Oktober 1967

43

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

679213

54

Bezeichnung:

Verfahren zum Herabsetzen der Viskosität eines  
Epihalogenhydrin-Polymers

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Hercules Inc., Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter:

Müller-Börner, Dipl.-Ing. Richard; Wey, Dipl.-Ing. Hans-Heinrich;  
Patentanwälte, 1000 Berlin und 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Willis, William Dean, Wilmington, Del. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1806 165

*Dipl.-Ing. Richard Müller-Börner*  
*Dipl.-Ing. Hans-Heinrich Wey*

1806165

PATENTANWALT DIPL.-ING. R. MÜLLER-BÖRNER  
1 BERLIN-DAHLEM 33 · PODBIELSKIALLEE 68  
TEL. 0311 · 762907 · TELEGR. PROPINDUS · TELEX 0184057

PATENTANWALT DIPL.-ING. HANS-H. WEY  
8 MÜNCHEN 22 · WIDENMAYERSTRASSE 49  
TEL. 0811 · 225585 · TELEGR. PROPINDUS · TELEX 0524244

München, den 30. Oktober 1968

21 539

HERCULLS INCORPORATED

Wilmington, D e l a w a r e (USA)

Verfahren zum Herabsetzen der Viskosität eines  
Epihalogenhydrin-Polymers.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Verbes-  
sern der Verarbeitbarkeit von Epihalogenhydrin-Polymeren.  
Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren  
zum Verbessern der Verarbeitbarkeit von Epihalogenhydrin-  
Polymeren durch Herabsetzen ihrer Viskosität mit bestimm-  
ten organischen Peroxiden.

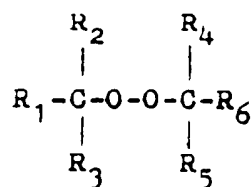
Neuere Entwicklungen auf dem Polymerisationsgebiet haben  
erwiesen, daß die Herstellung von Epihalogenhydrin-  
Polymeren hohen Molekulargewichts

909822/1272

bei einer Vielfalt von Anwendungen wertvoll ist. Gelegentlich treten beim Zusammensetzen und Verarbeiten bestimmter dieser Polymerverbindungen Schwierigkeiten auf, die es wünschenswert machen, dass ihre Viskosität verringert wird. Bisher wurde ihre Viskosität durch mechanische Bearbeitung über längere Zeiträume bei hohen Temperaturen herabgesetzt. Die Nachteile dieses früheren Verfahrens bestehen in der Zeit und in der Kraft, die für die lange mechanische Bearbeitung erforderlich sind, und in der sich ergebenden Verschlechterung des Polymers.

Gemäss der vorliegenden Erfindung wurde nun überraschenderweise festgestellt, dass der Zusatz bestimmter organischer Mono- und Diperoxide in kleinen Mengen die Zeit und Kraft drastisch verringert, die zur Herabsetzung der Viskosität des Polymers oder dessen "Verbindungsviskosität" erforderlich sind, ohne jede sich ergebende Verschlechterung. Unter "Verbindungsviskosität" (Compound Viscosity) wird die Mooney-Viskosität einer vollständig zusammengesetzten Polymermasse verstanden. Die Tatsache, dass solche Peroxide die Viskosität von Epihalogenhydrin-Polymeren verringern, ist tatsächlich überraschend, da sie quervernetzende (d.h. vulkanisierende) Mittel für natürlichen Gummi und eine Anzahl von synthetischen gummiartigen Polymeren darstellen, wie in den US-Patenten 2 819 256, 2 826 570, 2 845 411 und 3 017 379 beschrieben ist.

Die gemäss der Erfindung nützlichen Monoperoxide sind Benzoylperoxid und die Di-(Aralkyl)-peroxide der Strukturformel:



wobei  $R_1$  und  $R_6$  Arylgruppen und  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_5$  Wasserstoff oder Alkylgruppen mit weniger als vier Kohlenstoffatomen sind.  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_5$  können alle die gleiche Gruppe sein oder jedes kann eine verschiedene Gruppe sein oder es können beliebige zwei oder mehr die gleiche Gruppe oder unterschiedliche Gruppen sein. Ähnlich können  $R_1$  und  $R_6$  die gleiche oder unterschiedliche Arylgruppen sein.

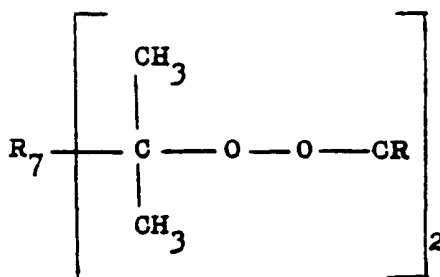
Die Arylgruppen, auf die in der oben angegebenen Formel Bezug genommen ist, können beispielsweise Phenyl-, Naphtyl- oder Antrylgruppen u.dgl. sein. Die Arylgruppen können Alkylsubstituenten enthalten, so wie im Falle des Methylphenyls, Äthylphenyls, Butylphenyls, Pentamethyläthylphenyls usw. und entsprechender Alkylderivate der anderen erwähnten Arylgruppen. Arylgruppen, in denen die Alkylsubstituenten, falls vorhanden, weniger als 8 Kohlenstoffatome enthalten, sind bevorzugt.

Die Klasse der Di-(Aralkyl)-peroxide, die gemäss der Erfindung wertvoll sind, umfassen die folgenden symmetrischen oder Bis-(Aralkyl)-peroxide: Dibenzylperoxid, Bis-( $\alpha$ -methylbenzyl)-peroxid, Bis-( $\alpha$ -propylbenzyl)-peroxid, Bis-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-peroxid,

Bis-( $\alpha,\alpha$ -diäthylbenzyl)peroxid, Bis-( $\alpha,\alpha$ -diisopropyl-naphthylmethyl)peroxid, Bis-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-p-methylbenzyl)-peroxid, Bis-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-p-isopropylbenzyl)peroxid, Bis-( $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -äthyl-p-isopropylbenzyl)peroxid, Bis-( $\alpha,\alpha$ -diäthyl-p-pentamethyläthylbenzyl)peroxid u.dgl.

Unsymmetrische Di-(Aralkyl)-peroxide, die gemäss der Erfindung vorteilhaft sind, umfassen die folgenden Verbindungen: Benzyl-( $\alpha$ -methylbenzyl)peroxid, Benzyl-( $\alpha$ -methyl-p-isopropylbenzyl)peroxid, Benzyl-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)peroxid,  $\alpha$ -Methylbenzyl-( $\alpha,\alpha$ -dimethyl-p-methylbenzyl)peroxid,  $\alpha,\alpha$ -Diisopropylbenzyl( $\alpha,\alpha$ -diisopropyl-p-methylbenzyl)peroxid u.dgl.

Die Diperoxide, die gemäss der Erfindung vorteilhaft sind, sind das Bis-(tert.-alkyl-peroxyisopropyl)-Aryl und Alkylverbindungen der Strukturformel



in der  $\text{R}_7$  eine Arylen- oder Alkylengruppe ist und -CR eine tertiäre Alkylgruppe repräsentiert, die 4 bis etwa 12 Kohlenstoffatome enthält.

Die Arylen-Gruppe, auf die in der oben angegebenen Formel Bezug genommen ist, kann beispielsweise Phenylen,

Diphenylen, Naphthylen und dergleichen sein. Die Arylen-  
gruppe kann Alkylsubstituenten enthalten, so wie im  
Falle des Methylphenylens, Butylphenylens usw. Arylen-  
gruppen, in denen die Alkylsubstituenten, falls vor-  
handen, weniger als 8 Kohlenstoffatome enthalten, sind  
bevorzugt. Die Alkylengruppe, auf die in der oben an-  
gegebenen Formel Bezug genommen ist, kann beispiels-  
weise Methylen, Äthylen, n-Propylen, n-Butylen, tertiäres  
Butylen, n-Hexylen, n-Octylen und dergleichen sein.  
Alkylengruppen, in denen die Zahl der Kohlenstoffatome  
kleiner ist als 10, sind bevorzugt.

Die Klasse der Bis-(tert-alkylperoxyisopropyl)-Aryl-  
verbindungen, die gemäss der Erfindung vorteilhaft sind,  
umfassen die folgenden Verbindungen: m- und p-Bis(tert.-  
butylperoxyisopropyl)benzol, 4,4'-Bis-(tert.-butyl-  
peroxyisopropyl)diphenyl, 1,5-Bis(tert.-butylperoxy-  
isopropyl)naphthalin und dergleichen.

Die Klasse der gemäss der Erfindung nützlichen Bis-  
tert.-alkylperoxyisopropyl)-alkylverbindungen umfassen  
die folgenden Verbindungen: 2,4-Bis-(tert.-butylperoxid)-  
2,4-dimethylpentan, 2,5-Bis-(tert.-butylperoxid)-2,5-  
dimethylhexan, 2,7-Bis-(tert.-butylperoxid)-2,7-  
dimethyloctan, 2,9-Bis-(tert.-butylperoxid)-2,9-  
dimethyldecan und dergleichen.

Im allgemeinen sind die Mono- und Diperoxide dadurch ge-  
kennzeichnet, dass sie wenigstens 14 Kohlenstoffatome  
und gewöhnlich nicht mehr als etwa 40 Kohlenstoffatome  
enthalten, vorzugsweise etwa 14 bis etwa 25 Kohlenstoff-



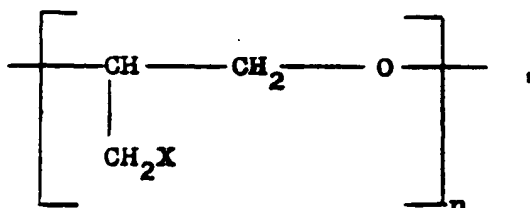
atome. Die am meisten bevorzugten Peroxide zur Verwendung gemäss der Erfindung sind Benzoylperoxid, Bis-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)peroxid, Bis-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethyl-p-methylbenzyl)peroxid, Bis-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethyl-p-isopropylbenzyl)peroxid, m-Bis-(tert.-butylperoxyisopropyl)benzol und 2,5-Bis-(tert.-butylperoxid)-2,5-dimethylhexan. Sowohl die Mono- als auch die Diperoxide können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Die Menge des bei dem Verfahren gemäss der Erfindung verwendeten Peroxids wird veränderlich sein in Abhängigkeit von dem speziellen Polymer, dessen Viskosität herabgesetzt werden soll, und von dem Ausmass der geforderten Herabsetzung. Im allgemeinen wird der Anteil wenigstens 0,001 % betragen, vorzugsweise von etwa 0,05 bis etwa 1,0 %, basierend auf dem Gewicht des Polymers. Während grössere Mengen des Peroxids an sich verwendet werden können, werden keine Vorteile erzielt, wenn mehr als etwa 10 % verwendet werden.

Jedes Polymere eines von äthylenungesättigten Bindungen freien Epihalogenhydrins von hohem Molekulargewicht ist für den Zweck der Erfindung geeignet. Solche Polymere können Homopolymere sein, die durch Polymerisation eines monomeren Epihalogenhydrins hergestellt werden, wie beispielsweise von Epifluorhydrin, Epichlorhydrin, Epibromhydrin oder Epijodhydrin. Sie können jedoch auch Copolymere sein, in denen die sich wiederholenden Einheiten von Mischungen in jedem Verhältnis von zwei oder mehr Molekül-Arten von monomeren Epihalogenhydrin abgeleitet sind, wie beispielsweise von Mischungen von Epichlorhydrin und Epibromhydrin oder von Mischungen von Epibromhydrin, Epifluorhydrin und

Epilodhydrin. Sie können auch Copolymere von Epihalogenhydrinen mit einem oder mehreren Epoxyden sein, in denen wenigstens etwa 20, vorzugsweise wenigstens etwa 50 Gewichtsprozent der sich wiederholenden Einheiten von Epihalogenhydrinen abgeleitet sind, wie beispielsweise ein Copolymer von Propylenoxid und Epichlorhydrin oder ein Copolymer von Äthylenoxid und Epichlorhydrin. Das Polymere kann im wesentlichen ausschliesslich amorph, eine Mischung von amorphen und kristallinen Polymeren oder im wesentlichen ausschliesslich kristallin sein.

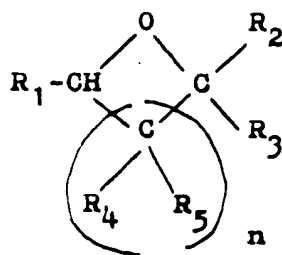
Im allgemeinen liefern die amorphen Polymeren die meist gummiartigen Produkte. Es werden jedoch auch ausgezeichnete gummiartige Produkte aus Mischungen von amorphen und kristallinen Polymeren erhalten. In diesem Fall wird der Anteil der Kristallinität vorzugsweise weniger als etwa 30 Gewichtsprozent des Polymeren oder der Mischung der Polymeren betragen.

Die Epihalogenhydrin-polymeren gemäss der Erfindung sind im wesentlichen lineare Polyäther, bei denen Polymerisation durch die Epoxidbindung stattgefunden hat, so dass das Polymere Halogenmethylgruppen enthält, die an die Hauptpolymerkette angeknüpft sind. Es wird angenommen, dass die Homopolymeren die folgende allgemeine Formel besitzen:



wobei X Halogen und n eine Zahl ist, die die Anzahl der sich wiederholenden Einheiten in dem Polymeren bedeutet. In der gleichen Weise findet Polymerisation durch die Epoxidbindung statt, wenn ein Epihalogenhydrin mit einem oder mehreren anderen Epoxiden (einschliesslich anderen Epihalogenhydrinen) copolymerisiert wird, sogar wenn andere polymerisierbare Gruppen anwesend sein können, und es ist augenscheinlich, dass solche Copolymere auch Halogenmethylgruppen enthalten, die an die Hauptpolymerkette angeknüpft sind.

Typische Vertreter anderer Epoxide, die mit Epihalogenhydrinen copolymerisiert sein können, um die gemäss der Erfindung verwendeten Polymeren herzustellen, umfassen beispielsweise die Monomeren, die die Formel



besitzen, wobei  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxyalkyl- oder Phenylradikale sind, wobei aber wenigstens eines Wasserstoff ist;  $R_4$  und  $R_5$  sind Wasserstoff oder Alkyl und n ist Null bis Eins. Beispiele solcher Monomeren sind die Alkylenoxide, wie beispielsweise Äthylenoxid, Propylenoxid, Cis- und Trans-buten-2-oxide, Hexen-1-oxid, Hexen-2-oxid,

Dodecen-1-oxid, Isobutylenepoxid und dergleichen, cycloaliphatische Epoxide, wie beispielsweise Cyclohexenoxide usw.; Phenylalkylenoxide, wie beispielsweise Styroloxide und dergleichen; gesättigte Glycidyläther, wie beispielsweise Methylglycidyläther, Äthylglycidyläther, Isopropylglycidyläther, Tert.-butylglycidyläther, Phenylglycidyläther, Äthylphenylglycidyläther und dergleichen, und Oxetane, wie etwa Trimethylenoxid, 3,3-Dimethyloxetan, 2-Methyloxetan und dergleichen.

Das Verfahren gemäss der Erfindung kann zur Verringerung der Viskosität jedes beliebigen Epihalogenhydrin-Polymers, wie oben beschrieben, angewendet werden. Es besteht jedoch wenig Grund, die Viskosität eines Polymeren von niedrigem Molekulargewicht herabzusetzen, da dessen Viskosität schon ohnehin relativ niedrig ist. Im allgemeinen haben die gemäss der Erfindung verwendeten Epihalogenhydrinpolymere ein Durchschnittsmolekulargewicht von wenigstens etwa 300 000. Molekulargewichte dieser Grössenordnung entsprechen gewöhnlich einer herabgesetzten spezifischen Viskosität  $\eta_{sp}/c$  von wenigstens etwa 1,0.

Herabgesetzte spezifische Viskositäten werden gewöhnlich an Lösungen des Polymeren bei 0,1 %iger Konzentration in  $\alpha$ -Chlornaphtalin bei 100° C bestimmt, obwohl Polymere mit hohem Epifluorhydrin-Gehalt vorzugsweise an ihren Lösungen bei 0,1 %iger Konzentration in Cyclohexanon bei 50° C bestimmt werden.

Die Epihalogenhydrinpolymeren enthalten gewöhnlich eine kleine Menge (d.h. von etwa 0,1 bis etwa 2 Gew.-%) von Antioxydantien, die bei ihrer Herstellung zugesetzt werden sind. Beispiele der meist bevorzugten Antioxydantien sind Phenyl- $\beta$ -naphthylamin, Di- $\beta$ -naphthyl-p-phenylendiamin, Sym-di- $\beta$ -naphthyl-p-phenyl<sup>en</sup>diamin, N-isooctyl-p-aminophenol, das Reaktionsprodukt von Diphenylamin und Aceton, polymerisiertes Trimethyldihydrochinolin, Nickeldibutyldithio-Carbamat, 4,4'-Thio-bis(6-tert.-butyl-m-Kresol), das Reaktionsprodukt von Crotonaldehyd und 3-Methyl-6-tert.-butylphenol usw.

Das Verfahren gemäss der Erfindung kann durch Zumischen oder Verkneten des Peroxids mit dem Polymeren bei einer Temperatur von etwa 135 bis etwa 205° C durchgeführt werden, am vorteilhaftesten bei einer Temperatur von etwa 150 bis etwa 170°C über eine kurze Zeitdauer. Die Zeitdauer, die zur Verringerung der Viskosität erforderlich ist, hängt von einer Anzahl von Variablen, wie beispielsweise vom Molekulargewicht des zu behandelnden Polymeren, dem Anteil des verwendeten Peroxids, der Temperatur und dem Anteil der gewünschten Herabsetzung ab. Natürlich wird die Viskosität umso-mehr herabgesetzt werden, je länger das Polymere und das Peroxid bei erhöhter Temperatur vermischt werden. Im allgemeinen wird jedoch die Viskosität innerhalb von 10 Minuten, vorzugsweise von etwa 3 Minuten bis etwa 8 Minuten, ausreichend herabgesetzt. Das Zumischen und Erwärmen kann auf die verschiedenste Weise durchgeführt werden. Beispielsweise können das Polymere und Peroxid einfach auf einer Gummimühle oder einem

Mischer bei der erforderlichen Temperatur verknetet werden. In einer anderen Modifikation der Erfindung können das Polymere und Peroxid in einem Lösungsmittel von hohem Siedepunkt gelöst und die Lösung bei der geforderten Temperatur gerührt werden.

Zusätzlich zu dem Peroxid können auch andere Zusatzstoffe beigegeben werden. Wie oben ausgeführt, ist das Verfahren wirksam bei der Herabsetzung der Viskosität des Polymeren allein oder des Polymeren, wenn es mit anderen Zusatzstoffen vermischt ist. Beispiele der anderen Zusatzstoffe, die anwesend sein können, sind Pigmente, Stabilisatoren, Antioxydantien, Streckmittel, Plastifizierungsmittel, Füllstoffe und dergleichen. Meistens werden die zusammengesetzten Polymeren einen Füllstoff, wie beispielsweise Siliciumoxid oder Russ, enthalten.

Nach der Verringerung seiner Viskosität kann das Polymere, falls gewünscht, mit einem Quervernetzungsmittel vermischt und vulkanisiert werden. Es können beliebige der bekannten Quervernetzungsmittel für Epihalogenhydrinpolymere verwendet werden. Typische Quervernetzungsmittel sind die Polyamine, wie beispielsweise Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, Melamin, Piperazin, p-Phenylendiamin, Naphthalindiamin u.dgl. Anstelle des freien Amins kann ein Salz des Amins verwendet werden (einschliesslich innerer Salze). Zusätzlich zu den Polyaminen können Epihalogenhydrinpolymere mit bestimmten heterocyclischen Verbindungen der Gruppe der 2-Mercaptoimidazoline, 2-Mercaptopyrimidine

und Thiazolin-2-thione in Kombination mit wenigstens einer Metallverbindung, ausgewählt aus den Salzen von aromatischen Carbonsäuren, aliphatischen Carbonsäuren, Salzen der Kohlensäure, Salzen der Phosphorsäure, Salzen der Kieselsäure und Oxiden der Metalle der Gruppen II-A, II-B und IV-A des Periodischen Systems der Elemente (Langes Handbook of Chemistry, 8. Ausgabe, Seiten 56-57, 1952) quervernetzt werden. Zusätzlich zu den oben angegebenen Quervernetzungsmitteln können auch Harnstoff, Thioharnstoff, Ammoniak und Ammoniumsalze verwendet werden. Im allgemeinen kann Quervernetzung durch Erwärmung des Polymeren in Mischung mit einem Quervernetzungsmittel bei einer Temperatur innerhalb des Bereiches von etwa 120 bis etwa 180°C bewirkt werden. Quervernetzung wird im allgemeinen unter einem Druck von etwa 35 kg/cm<sup>2</sup> in einer geeigneten Presse durchgeführt, obwohl sie auch im offenen Raum ohne Druckanwendung durchgeführt werden kann.

Im folgenden werden zur Erläuterung der Erfindung einzelne bevorzugte Ausführungsbeispiele näher beschrieben. Alle Teil- und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, wenn es nicht anders angegeben ist.

#### Allgemeine Verfahrensweise

In allen Beispielen mit Ausnahme der Beispiele 5 und 6 werden Polymermassen oder Zusammensetzungen durch Vermischen auf einer Zwei-Walzen-Mühle hergestellt, wobei die vordere Walze auf einer Temperatur von schätzungsweise 70° C und die rückwärtige Walze bei schätzungs-

weise 88° C gehalten wird. Einhundert Teile von trockenem Polymeren werden zunächst in die Mühle gegeben, und wenn es bindet (innerhalb von 2 Minuten), werden die anderen Zutaten in der allgemeinen Reihenfolge zugesetzt: Schmiermittel, Russ oder anderer Füllstoff, danach das Antioxidans und andere gewünschte Zutaten und schliesslich das Peroxid. Nachdem die Zutaten gründlich gemischt sind, wird die Temperatur der Walzen auf die Temperatur erhöht, bei der Herabsetzung der Viskosität bewirkt wird. In jenen Beispielen, bei denen das Polymere quervernetzt wird, werden das oder die Quervernetzungsmittel zugesetzt, nachdem die Viskosität verringert worden ist. Die Bestandteile werden auf einer Zwei-Walzen-Mühle vermischt, wobei die vordere Walze bei schätzungsweise 70° C und die rückwärtige Rolle bei schätzungsweise 88° C gehalten wird, und danach etwa 45 Minuten lang bei einer Temperatur von etwa 170° C unter einem Druck von etwa 35 kg/cm<sup>2</sup> gehärtet.

#### Beispiele 1 und 2

Die folgenden Zusammensetzungen werden auf einer Zwei-Walzen-Mühle nach dem allgemeinen, oben beschriebenen Verfahren vermischt.

<u>Zutaten</u>	<u>Beispiel 1</u>	<u>Beispiel 2</u>
Polyepichlorhydrin mit RSV. von 1,7 und Mooney Viskosität von 54, bestimmt bei 99° C	100 Teile	100 Teile



Zinkstearat	1,0	Teile	1,0	Teile
Lampenruss (Fast extrusion furnace black)	50	"	50	"
Mennige	5,0	"	5,0	"
Nickeldibutyldithiocarbamat	1,0	"	1,0	"
Dicumylperoxid	-	"	0,1	"

Jede Zusammensetzung wird 25 Minuten lang vermischt. Nach dem Vermischen beträgt die Mooney-Viskosität jeder Zusammensetzung 70, bestimmt bei 99° C. Jede Zusammensetzung wird danach auf einer Zwei-Walzen-Mühle 8 Minuten lang bei einer Temperatur von 160° C gemischt. Die Zusammensetzungen werden aus der Mühle entfernt und es wird ihre Viskosität gemessen. Die Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

	<u>Beispiel 1</u>	<u>Beispiel 2</u>
Mooney-Viskosität (bei 99° C)	69	40

Proben jeder Zusammensetzung werden auf einer Zwei-Walzen-Mühle 5 Minuten lang mit 1,5 Teilen 2-Mercaptoimidazolin pro 100 Teile gemischt, zu Folien mit einer Dicke von schätzungsweise 2000  $\mu$  verarbeitet und 2 Stunden lang abkühlen lassen. Jede Probe wird danach entsprechend dem oben beschriebenen allgemeinen Verfahren gehärtet. Probestücke der quervernetzten Proben werden untersucht und die Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	<u>Beispiel 1</u>	<u>Beispiel 2</u>
Modul bei 200% Dehnung, kg/cm <sup>2</sup>	115,8	119,5
Zugfestigkeit, kg/cm <sup>2</sup>	156,8	151,1
Dehnung, %	310	300
Shore-Härte A	72	72

Beispiele 3 und 4

Die folgenden Zusammensetzungen werden auf einer Zwei-Walzen-Mühle nach dem allgemeinen, oben beschriebenen Verfahren vermischt.

<u>Zutaten</u>	<u>Beispiel 3</u>	<u>Beispiel 4</u>
Epichlorhydrin-Äthylenoxid-Copolymer mit RSV von 5,1, Mooney Viskosität von 90, bestimmt bei 121°C, und enthaltend schätzungsweise 68 Gewichtsprozent Epichlorhydrin	100 Teile	100 Teile
Zinkstearat	0,75 Teile	0,75 Teile
Dicumylperoxid	0,05 "	-

Jede Zusammensetzung wird 5 Minuten lang vermischt. Nach dem Vermischen ist die Mooney-Viskosität jeder Zusammensetzung 89, bestimmt bei 121°C. Jede Zusammensetzung wird danach auf einer Zwei-Walzen-Mühle 9 Minuten lang bei einer Temperatur von 149°C vermischt. Die Zusammensetzungen werden aus der Mühle entfernt, gekühlt, und es wird ihre Viskosität gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Beispiel 3    Beispiel 4

Mooney Viskosität (bei 121°C)      65                      88

Einhundert Teile jeder Zusammensetzung werden auf einer Zwei-Walzen-Mühle 35 Minuten lang mit folgenden Zutaten vermischt:

	<u>Teile</u>
$\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan	2,0
Siliciumoxid (fumed silica)	30
Zinkoxid	2,0
Calciumstearat	2,0
Titandioxid	5,0
2-Mercaptoimidazolin	1,5

Jede Zusammensetzung wird danach entsprechend der allgemeinen, oben beschriebenen Verfahrensweise gehärtet. Probestücke der quervernetzten Produkte werden geprüft. Die Ergebnisse sind unten zusammengestellt:

	<u>Beispiel 3</u>	<u>Beispiel 4</u>
Modul <sub>2</sub> bei 300 % Dehnung, kg/cm <sup>2</sup>	84,4	73,8
Zugfestigkeit, kg/cm <sup>2</sup>	316,4	309,3
Dehnung, %	750	800
Shore-Härte A	72	70

Beispiele 5 und 6

In diesen Beispielen wird kein vorbereitendes Vermischen bei niedriger Temperatur durchgeführt. Die

folgenden Zusammensetzungen werden auf einer Zwei-Walzen-Mühle bei einer Temperatur von 149° C vermischt:

<u>Zutaten</u>	<u>Beispiel 5</u>	<u>Beispiel 6</u>
Epichlorhydrin-Äthylenoxid-Copolymer wie in den Beispielen 3 und 4 beschrieben	100 Teile	100 Teile
Zinkstearat	0,75 "	0,75 "
γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	2,0 "	2,0 "
Siliciumoxid (fumed silica)	30 "	30 "
Zinkoxid	2,0 "	2,0 "
Calciumstearat	2,0 "	2,0 "
Titandioxid	5,0 "	5,0 "
Dicumylperoxid	-	0,1 "

Nachdem eine Temperatur von 149° C erreicht ist, wird die Zusammensetzung nach Beispiel 5 35 Minuten lang gemischt, während die Zusammensetzung nach Beispiel 6 nur 5 Minuten gemischt wird. Die Viskosität der so gemischten Zusammensetzungen ist unten angegeben.

	<u>Beispiel 5</u>	<u>Beispiel 6</u>
Mooney-Viskosität (bei 121° C)	90	75

Proben jeder Zusammensetzung werden auf einer Zwei-Walzen-Mühle 5 Minuten lang mit 1,5 Teilen 2-Mercaptoimidazolin pro 100 Teile gemischt, zu Folien mit einer Dicke von schätzungsweise 762 µ verarbeitet und bei Zimmertemperatur abkühlen lassen. Jede Probe wird danach

entsprechend der allgemeinen beschriebenen Verfahrensweise gehärtet. Probestücke der quervernetzten Proben werden untersucht; die Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt:

	<u>Beispiel 5</u>	<u>Beispiel 6</u>
Modul <sub>2</sub> bei 300 % Dehnung, kg/cm <sup>2</sup>	73,8	87,9
Zugfestigkeit, kg/cm <sup>2</sup>	281,2	302,3
Dehnung, %	760	780
Shore-Härte A	70	72

Beispiele 7 und 8

Die folgenden Zusammensetzungen werden auf einer Zwei-Walzen-Mühle nach dem allgemeinen, oben beschriebenen Verfahren vermischt.

<u>Zutaten</u>	<u>Beispiel 7</u>	<u>Beispiel 8</u>
Epichlorhydrin-Trimethylenoxid Copolymer mit RSV von 4,3, Mooney Viskosität von 82, bestimmt bei 99° C, und enthaltend schätzungsweise 72 Gewichtsprozent Epichlorhydrin	100 Teile	100 Teile
Zinkstearat	0,75 Teile	0,75 Teile
Dicumylperoxid	-	0,1 "

Jede Zusammensetzung wird 5 Minuten lang gemischt. Die Temperatur der Walzen wird auf 160° C erhöht und jede

Zusammensetzung wird 10 Minuten lang gemischt. Die Zusammensetzungen werden aus der Mühle entfernt, gekühlt und ihre Viskosität wird gemessen. Die Ergebnisse sind unten aufgeführt.

	<u>Beispiel 7</u>	<u>Beispiel 8</u>
Mooney-Viskosität (bei 99°C)	70	45

Beispiele 9 und 10

Die folgenden Zusammensetzungen werden nach der allgemeinen, oben beschriebenen Verfahrensweise auf einer Zwei-Walzen-Mühle gemischt.

<u>Zutaten</u>	<u>Beispiel 9</u>	<u>Beispiel 10</u>
Epichlorhydrin-Äthylenoxid-Copolymer, wie beschrieben in den Beispielen 3 und 4	100 Teile	100 Teile
Zinkstearat	0,75 Teile	0,75 Teile
Bis-(tert.-butylperoxyisopropyl)-benzol (Mischung aus m- und p-Verbindung)	-	0,1 Teile

Jede Zusammensetzung wird 5 Minuten gemischt. Nach dem Vermischen beträgt die Mooney-Viskosität <sup>bei</sup> jeder Zusammensetzung 89, bestimmt 121°C. Jede Zusammensetzung wird danach 5 Minuten lang auf einer Zwei-Walzen-Mühle bei 160°C gemischt. Die Zusammensetzungen werden aus der Mühle entfernt, abgekühlt und ihre Viskosität wird gemessen. Die Ergebnisse sind unten angegeben.

	<u>Beispiel 9</u>	<u>Beispiel 10</u>
Mooney-Viskosität (bei 121° C)	87	52

Beispiele 11 und 12

Die folgenden Zusammensetzungen werden gemäss der allgemeinen, oben beschriebenen Verfahrensweise auf einer Zwei-Walzen-Mühle gemischt.

<u>Zutaten</u>	<u>Beispiel 11</u>	<u>Beispiel 12</u>
Epichlorhydrin-Äthylenoxid-Copolymer mit RSV von 4,9, Mooney-Viskosität von 89, bestimmt bei 121° C, und enthaltend schätzungsweise 68 Gewichtsprozent Epichlorhydrin	100 Teile	100 Teile
Zinkstearat	0,75 "	0,75 "
γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	2,0 "	2,0 "
Siliciumoxid (fumed silica)	30 "	30 "
Zinkoxid	2,0 "	2,0 "
Calciumstearat	2,0 "	2,0 "
Titandioxid	5,0 "	5,0 "
2,5-Bis-(tert.-butylperoxid)-2,5-dimethylhexan (50 % aktiv)	-	0,25 "

Jede Zusammensetzung wird 25 Minuten lang gemischt. Nach dem Vermischen beträgt die Mooney-Viskosität jeder Zusammensetzung 108, bestimmt bei 121° C. Jede Zusammensetzung wird danach 5 Minuten lang bei einer Temperatur

von 160° C auf einer Zwei-Walzen-Mühle gemischt. Die Zusammensetzungen werden aus der Mühle entfernt, und es wird ihre Viskosität gemessen. Die Ergebnisse sind unten zusammengestellt.

	<u>Beispiel 11</u>	<u>Beispiel 12</u>
Mooney-Viskosität (bei 121° C)	105	74

Beispiele 13 und 14

Die folgenden Zusammensetzungen werden nach der allgemeinen, oben beschriebenen Verfahrensweise auf einer Zwei-Walzen-Mühle gemischt.

<u>Zutaten</u>	<u>Beispiel 13</u>	<u>Beispiel 14</u>
Epichlorhydrin-Äthylenoxid-Copolymer mit RSV von 4,4, Mooney-Viskosität von 90, bestimmt bei 121° C, und enthaltend schätzungsweise 68 Gewichtsprozent Epichlorhydrin	100 Teile	100 Teile
Zinkstearat	0,75 Teile	0,75 Teile
Benzöylperoxid (50 % aktiv)	-	0,25 "

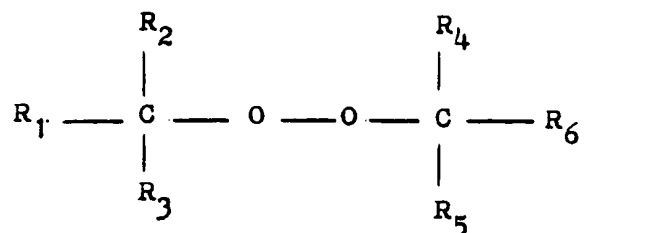
Jede Zusammensetzung wird 5 Minuten lang gemischt. Nach dem Vermischen beträgt die Mooney-Viskosität jeder Zusammensetzung 89, bestimmt bei 121° C. Jede Zusammensetzung wird danach 5 Minuten lang bei einer Temperatur von 149° C auf einer Zwei-Walzen-Mühle vermischt. Die Zusammensetzungen werden aus der Mühle entfernt, abgekühlt, und es wird ihre Viskosität gemessen. Die Ergebnisse sind nachfolgend angegeben.

	<u>Beispiel 13</u>	<u>Beispiel 14</u>
Mooney-Viskosität (bei 121° C)	85	45

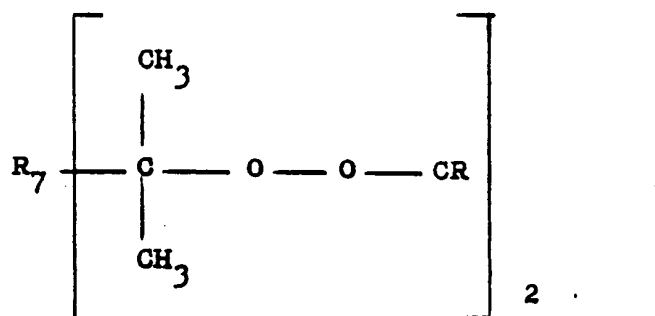


P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Herabsetzen der Viskosität eines Epihalogenhydrin-Polymers, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere mit wenigstens etwa 0,001 Gewichtsprozent wenigstens eines Peroxids, welches ausgewählt ist aus Benzoylperoxid, Di-(Aralkyl)-peroxiden der allgemeinen Formel



wobei  $R_1$  und  $R_6$  Arylsubstituenten und  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_5$  Wasserstoff oder Alkylgruppen mit weniger als 4 Kohlenstoffatomen sind, und Diperoxiden der allgemeinen Formel



wobei  $R_7$  eine Arylen- oder Alkylengruppe und -CR eine tert.-Alkylgruppe repräsentiert, die 4 bis

etwa 12 Kohlenstoffatome enthält, bei einer Temperatur von etwa 135°C bis etwa 210°C gemischt wird, und dass das Epihalogenhydrin-Polymere frei von äthylenungesättigten Bindungen und ein Homopolymeres von Epihalogenhydrinen, ein Copolymeres eines Epihalogenhydrins mit wenigstens einem anderen Epoxyd oder ein Copolymeres eines Epihalogenhydrins mit wenigstens einem Oxetan ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Peroxid ein Di-(Aralkyl)peroxid verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Di-(Aralkyl)peroxid Dicumylperoxid verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Peroxid Benzoylperoxid verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Peroxid m-Bis-(tert.-butylperoxyisopropyl)-benzol verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Peroxid 2,5-Bis-(tert.-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan verwendet wird.
7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Epihalogenhydrin-Polymer Polyepichlorhydrin verwendet wird.

8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Epihalogenhydrin-Polymer ein Copolymer von Epichlorhydrin mit Äthylenoxid verwendet wird.
9. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Epihalogenhydrin-Polymer ein Copolymer von Epichlorhydrin mit Trimethylenoxid verwendet wird.

RH/Ro

909822/1272

ORIGINAL INSPECTED

